INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion) der Ludwig Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 31. Oktober 1929 von
Hermann Burger aus Zittau i. S.

Buchdruckerei E. Arnold, Dortmund-Mengede

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion) der Ludwig Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 31. Oktober 1929 von
Hermann Burger aus Zittau i. S.

Buchdruckerei E. Arnold, Dortmund-Mengede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN!

Versuche

zur Darstellung von

Diacetonylaceton.

Vorwort.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften und in der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Arbeitsphysiologie zu Berlin bezw. Dortmund.

Sie entstand auf Anregung und unter Leitung des Vorstandes der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Arbeitsphysiologie Herrn Privatdozent Dr. **Heinrich Kraut,** dem ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung und sein Wohlwollen meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Dem Direktor des Chemischen Laboratoriums des Staates Herrn Geheimrat Professor Dr. **Heinrich Wieland** danke ich ergebenst für die wohlwollende Förderung meiner Studien und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für Arbeitsphysiologie, Herrn Professor Dr. **Edgar Atzler,** bin ich für sein weitgehendes Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Untersuchung zu größtem Dank verpflichtet.

Inhaltsangabe.

A. Theoretischer Teil.

Seite

I. Einleitung.
Ueber die Konstitution hochpolymerer Naturstoffe . . 9

II. Versuche zur Darstellung von Diacetonylaceton
aus lävulinsaurem Calcium 11
aus Lävulinsäure und Phosphorpentoxyd 12
aus Acetondicarbonsäureaethylester 12
aus Malonsäureaethylester 14

III. Anhang.
Vorversuche zur Darstellung von Di-γ Oxovalerianyl-aethan 16

B. Experimenteller Teil.

I. Bemerkungen zur Technik der Hochvakuumdestillation. 18

II. Versuche zur Darstellung von Diacetonylaceton
1. Hochvakuumdestillation von lävulinsaurem Calcium . 19
2. Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Lävulinsäure 20
3. Darstellung von Monoacetonyl- und Diacetonylaceton-dicarbonsäureester, sowie von αMethyl-β'Carbaethoxy-α'Carbaethoxybutanonylfuran
Darstellungsmethode 20
Fraktioniertes Lösen 21
Extraktion mit Petrolaether 22
Hochvakuumdestillation 22
4. Versuche zur Ketonspaltung des Diacetonylaceton-dicarbonsäureesters
A. Alkalische Verseifung 23
B. Saure Verseifung
1.) mit Alkohol + konzentrierter Salzsäure (1:1). 25
2.) mit Eisessig-57%iger wässeriger Jodwasserstoff-säure 25
3.) mit Eisessig-48%iger wässriger Bromwasser-stoffsäure 25
4.) mit 10%iger Schwefelsäure 26
5.) mit 20%iger Schwefelsäure 26
6.) mit 41%iger Schwefelsäure 28
7.) mit 55%iger Schwefelsäure 28
8.) mit 88%iger Schwefelsäure 28
5. Darstellung von Acetonyl-γ Oxovalerianylmalon-säureester
Darstellung von Lävulinsäurechlorid 28
Darstellung von Lävulinsäureaethylester aus Lävulin-säurechlorid 31
Darstellung von γOxovalerianylmalonsäureester . . 31
Darstellung von Acetonyl-γOxavalerianylmalon-säureester 32

III. Anhang.
Vorversuche zur Darstellung von Di-γOxovalerianylaethan
Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumcarbid . . . 32
Einwirkung von Diazomethan auf Lävulinsäurechlorid . 34

Versuche zur Darstellung von symmetrischem Diacetonylaceton.

A. Theoretischer Teil.

In der Absicht, Verbindungen zu erhalten, an denen man die Abhängigkeit der Viskosität von der chemischen Konstitution studieren könnte, wurde versucht, symmetrische Polyketone zu synthetisieren; auch wurden Vorversuche zur Synthese des entsprechenden Tetraketons, des Di-γ Oxovalerianylaethans, angesetzt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, da es bisher nicht gelang, geeignete Zersetzungsmethoden für die als Zwischenprodukte dargestellten Ketonsäureester aufzufinden. Es scheint daher notwendig, eine Begründung dafür anzugeben, warum gerade die Darstellung dieser schwer zu erhaltenden Verbindungen in Angriff genommen wurde.

Bezüglich des Baues der hochpolymeren viskosen Naturstoffe überwiegt die Vorstellung, daß sie aus langen kettenförmigen Molekülen bestehen, die in Micellen stäbchenförmig nebeneinander gelagert sind. Gestützt wird diese Auffassung vor allem durch die röntgenographischen Untersuchungen von **I. R. Katz**[1]), der folgendes fand:

Ungedehnter Kautschuk gibt im Röntgendiagramm einen breiten unscharf begrenzten „amorphen Ring", dessen Diameter nach der **Bragg**schen Formel berechnet mit einer Identitätsperiode [2]) von etwa 5 A. E. übereinstimmt. Er ist von der gleichen Größenordnung wie bei organischen Flüssigkeiten von niederem Molekulargewicht (etwa Benzol oder Aethylalkohol), bei denen die Indentitätsperiode der Molekülgröße entspricht. Man müßte daher bei einer hochmolekularen Substanz eine viel größere Identitätsperiode erwarten. Der holländische Physiker **Keesom** [3]) hat für kleine Moleküle den Nachweis erbracht, daß man den Diameter des amorphen Ringes aus dem Molekularvolumen der Flüssigkeiten berechnen kann: der mittlere Abstand (a) der Zentra der Moleküle ist gleich der Indentitätsperiode (b). Bei Kautschuk

[1]) **I. R. Katz,** Kautschuk **1927,** 215.

[2]) Identitätsperiode = der Abstand, der sich regelmäßig wiederholt und dadurch zu Interferenzen führt.

[3]) **W. H. Keesom,** Physica 2. 118 (1922); **W. H. Keesom** und **I. de Smedt,** Pric. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **25,** 118 (1922).

weichen aber die experimentellen Werte für den Diameter von den aus dem Molekularvolumen berechneten ab. Außerdem ist oft der Diameter des amorphen Ringes des Polymerisates dem der nicht polymerisierten Substanz gleich, auf welchem Wege man sogar feststellen kann, aus welchem Butadien ein synthetischer Kautschuk polymerisiert wurde. Um nun die Abhängigkeit der Beziehung zwischen (a) und (b) von der Form der Moleküle zu studieren, nahm **Katz** Röntgendiagramme zahlreicher organischer Flüssigkeiten von bekannter Struktur vergleichend auf. Er fand, daß die Beziehung (a)=(b) stimmt, wenn das Molekül noch mit genügender Annäherung als kugelförmig betrachtet werden kann. Je stärker die Abweichung von der Kugelform, desto größer die Differenz zwischen (a) und (b). Bei der Untersuchung der homologen Reihen aliphatischer Alkohole und Säuren lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

1. Der Unterschied zwischen (a) und (b) wird umso größer, je größer der Unterschied der Abmessungen in den verschiedenen Dimensionen ist.
2. In den homologen Reihen nähert sich der Wert von (a) mit zunehmender Länge der unverzweigten Ketten rasch dem gleichen Grenzwert und ist dann unabhängig von der Länge der Kette. Eine derartige Größe könnte in erster Linie auf die Richtung senkrecht zur Länge der Kette zu beziehen sein. Dies legt den Schluß nahe, daß alle diese Moleküle mit langen Ketten im flüssigen Zustande gruppenweise mit ihren Achsen parallel liegen.

Dies die Ergebnisse der Untersuchungen aliphatischer Körper mit bekanntem, kettenförmigen Aufbau. Der Schluß, daß Kautschuk, dessen Röntgenspektrum einen amorphen Ring mit einem Diameter der gleichen Größenordnung wie diese alipathischen Ketten aufweist, analog lange, kettenförmige, nebeneinanderliegende Moleküle besitzt, erscheint zwingend. Da diese dann leicht aneinander gleiten können, so ist hiermit die Dehnbarkeit des unvulkanisierten Kautschuks erklärt, wie **K. H. Meyer** in seinem zusammenfassenden Vortrage[4]): Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen sagt. Wenn der Vortragende dann fortfährt: „In schwachvulkanisiertem Kautschuk hört die Fähigkeit zur Entspannung (bleibende Dehnung) auf. Wir erklären das auf Grund besonderer Versuche damit, daß durch die Vulkanisation die einzelnen Micellen durch Schwefelbrücken chemisch aneinandergeheftet sind, so daß sie die Fähigkeit zum Gleiten nicht mehr besitzen" — so spricht er damit einen Gedanken aus, der analog ist der Ueberlegung, die dieser Arbeit zugrunde lag:

Wenn die Dehnbarkeit bedingt ist durch das leichte Aneinandervorbeigleiten der kettenförmigen Moleküle, so wird die Viskosität ihren Grund darin haben, daß die Moleküle wohl gleiten können, jedoch besondere Gruppierungen tragen, die hindernd

[4]) **K. H. Meyer**, Z. Ang. **1928**, 935.

wirken. Je häufiger diese „Haken am Molekül" nun ineinandergreifen können, desto viskoser müßte die Lösung des Stoffes sein. Dieser Fall tritt dann ein, wenn die „Haftgruppe" im Molekül in regelmäßigem Abstande wiederkehrt, wenn also das Molekül so zusammengesetzt ist, daß sich in ihm eine bestimmte Gruppierung — „die Glieder der Kette" — immer wiederholt, während bei unsymmetrischem Bau die Möglichkeit der gegenseitigen Einwirkung viel seltener ist. Um dafür Modellversuche anstellen zu können, ist es nötig, sowohl symmetrische als auch asymmetrische kettenförmige Moleküle darzustellen. Und das erstere war die Aufgabe dieser Arbeit.

Die geringste Anzahl gleicher Gruppen, die ein Molekül haben muß, damit man an ihm symmetrischen und asymmetrischen Bau erkennen kann, sind drei. Je mehr gleiche Gruppen jedoch vorhanden sind, desto ausgeprägter ist deren Einfluß und desto größer die Variationsmöglichkeit, in dem man völlig —, halb — und garnicht symmetrischen Bau unterscheiden kann. Auch wird mit wachsender Kettenlänge die Differenz der räumlichen Ausdehnung immer größer und der Wert des Körpers als Modell für das Kautschukmolekül erhöht. Daß mit der Molekülvergrösserung eine Steigerung der Viskosität parallel geht, ist wohl zu begrüßen, aber an sich nicht unbedingt erforderlich; denn es handelt sich für die Prüfung der Theorie nur um relative Zähflüssigkeiten und nicht um Absolutwerte. Daher wurde die Wahl der „Haftgruppe" auch nicht von dem Gesichtspunkt aus getroffen, daß durch ihre Einführung der Kohlenwasserstoff an sich schon viskoser wird — solche Gruppen sind z. B. in steigender Reihenfolge Cl. Br. J. NO_2.[5]) oder die OH-Gruppe durch ihre Neigung zur Assoziation —, sondern es war vor allem darauf Bedacht zu nehmen, daß die Stellung der Substituenten einwandfrei festgelegt war. Am geeignetsten schien hierfür die Einführung des doppelt gebundenen Sauerstoffs zu sein; überdies besitzt die Ketogruppe den Vorteil großer Reaktionsfähigkeit. Für die Wahl der γ-Polyketone als symmetrische Körper war entscheidend, daß dann bei geringster Kettenlänge die größte Variationsmöglichkeit im asymmetrischen Bau geboten war. Außerdem weisen sie trotz großer Ringschlußgefahr — bei δ -Polyketonen ist dieselbe noch bedeutend erhöht — von allen Polyketonen den stabilsten Bau auf.

So wurde versucht, zuerst das Triketon mit 1:4 Stellungen der Ketogruppen zu erhalten. Im Anschluß daran wurde ein Versuch zur Darstellung des Tetraketons angesetzt.

Diacetonylaceton $(CH_3.\ CO.\ CH_2.\ CH_2)_2CO.$

1. Als erste Methode zur Darstellung aliphatischer Ketone findet man in den Lehrbüchern der organischen Chemie die Destillation der Kalk- oder Baryumsalze der Fettsäuren angegeben. Diese früher sehr häufig benützte Methode liefert indessen nicht ausschließlich die nach der chemischen Gleichung

[5]) **Pribram** und **Handl**, Wien Ber. **78**, II S. 113 (1878).

vorauszusehenden Reaktionsprodukte, sondern das Rohdestillat enthält stets noch eine Reihe von Nebenprodukten [6]). Um überdies zu verhindern, daß durch die zur Calciumcarbonatabspaltung nötige hohe Temperatur das entstandene Keton weiterhin zersetzt wird, führt F. Krafft [7]) die Destillation im luftverdünnten Raum aus. Zur Darstellung von symmetrischem Diacetonylaceton wurde nun lävulinsaures Calcium der Destillation im Hochvakuum bei ca. 370° unterworfen, das nach der Gleichung

$$2\ CH_3.\ CO.\ CH_2.\ CH_2.\ COO\ ca^{8}) \ = \ Ca\ CO_3 + (CH_3.\ CO.\ CH_2.\ CH_2)_2CO$$

das gewünschte Keton hätte liefern müssen. Dies war aber nicht der Fall, sondern man erhielt aus 100 Gramm Calciumsalz knapp 3 Gramm eines olivgrünen Oeles, das bei nochmaliger fraktionierter Destillation im Vakuum eine Fraktion zwischen 60 und 65° lieferte, deren Verbrennungswert annähernd auf einen Kohlenwasserstoff paßte.

2. Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Lävulinsäure, wie sie **St. Kipping** [9]) zur Darstellung von Ketonen aus höhermolekularen Fettsäuren angibt, trat vollständige Verkohlung des Reaktionsgutes ein. Aber auch wenn dies nicht geschehen wäre, so wäre doch wohl die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls der Lävulinsäure, die zu Angelicalakton führt [10]), bevorzugt und die Ausbeute an Keton gering gewesen.

3. Als gangbarer Weg hingegen erschien eine Darstellungsmethode nach dem Prinzip der Acetessigestersynthese, wobei Acetondicarbonsäureester das Ausgangsmaterial bildete. Gegenüber dem Monocarbonsäureester des Acetons, dem Acetessigester, zeigt der Acetondicarbonsäureester noch stärker sauren Charakter, indem er sich leicht in Alkalicarbonaten auflöst. Die Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen lassen sich leicht unter Uebergang in die Enolform durch Metalle ersetzen. Durch Umsetzung der Metallverbindungen mit Alkylhalogeniden kann man nacheinander 4 Alkyle in sein Molekül einführen, und zwar in folgender Reihenfolge:

I. $C_2H_5OOC.\ CH_2.\ CO.CHR.COOC_2H_5$
II. $C_2H_5OOC.CHR.CO.CHR.COOC_2H_5$
III. $C_2H_5OOC.CHR.CO.CR_2.COOC_2H_5$
IV. $C_2H_5OOC.CR_2.CO.CR_2COOC_2H_5$

Läßt man daher auf ein Mol Ester ein Mol Natriumalkoholat und ein Mol Alkylhalogenid einwirken, so erhält man die Verbindung (I); durch Umsetzen dieser Verbindung mit abermals einem Mol

[6]) **G. A. Barbalgia** u. **P. Gucci** B. **13,** 1572 (1880) – **W. Dilthey** B. **34** 2115 (1895).

[7]) **F. Krafft,** B. **13,** 1413 (1880).

[8]) ca. = ½ Ca.

[9]) **St. Kipping,** B. **23,** R 502.

[10]) **Wolff,** A. **229,** 249, (1885); **264,** 229, (1891).

Natriumalkoholat und einem Mol Alkylhalogenid gewinnt man einen Körper der Formel (II). Dabei bilden sich bei den Disubstitutionsprodukten stets die symmetrischen Verbindungen, während man die asymmetrischen nur auf anderem Wege — z. B. durch Kondensation von Dialkylmalonester und Essigester mittels Natrium — erhalten kann.

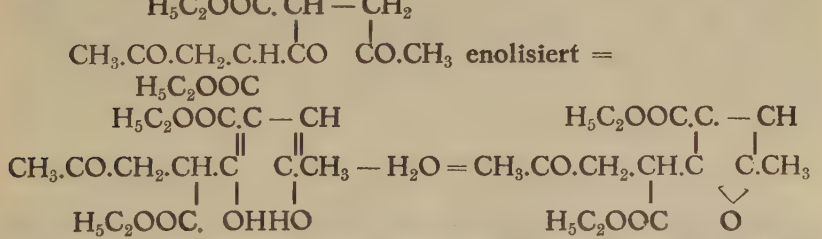
Die substituierten Acetondicarbonsäureester können dann zu den entsprechenden Dicarbonsäuren verseift und aus diesen durch Abspaltung von Kohlendioxyd Homologe des Acetons dargestellt werden. Beide Reaktionen werden meist in einer Operation ausgeführt:

$$C_2H_5OOC.CHR.CO.CHR.COOC_2H_5 =$$
$$HOOC.CHR.CO.CHR.COOH = RH_2C.CO.CH_2R$$

Darnach bildet sich aus Acetondicarbonsäureester, Natriumalkoholat und Monochloraceton der symmetrische Diacetonylacetondicarbonsäureester

$$CH_3.CO.CH_2.CH(COOC_2H_5).CO.CH(COOC_2H_5).CH_2.CO.CH_3$$

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes bot indessen zunächst Schwierigkeiten, da sich aus der zähen Schmiere der gewünschte Ester durch Destillation nicht gewinnen ließ. Es wurde dann gefunden, daß die Extraktion mit Petroläther ein dunkles Harz hinterläßt und ein orangefarbiges Oel liefert, das sich aber bei der Destillation unter Atmosphärendruck sowie im Wasserstrahlvakuum zersetzt. Zum Ziele führt die Destillation im Hochvakuum, die das Oel in drei Fraktionen zerlegt, die bei 0,02 mm Hg-Druck Siedepunkte in der Nähe von 76°, 98° und 157° aufweisen. Die Analyse der ersten stimmt mit den für den Monoacetonylacetondicarbonsäureester berechneten Werten überein, die mittlere mit dem Diacetonylacetondicarbonsäureester, während die Zusammensetzung des hochsiedenden Körpers auf die Abspaltung von ein Mol Wasser aus Diacetonylacetondicarbonsäureester schließen läßt.. Er stellt also ein Furanderivat dar, und zwar ein α Methyl- β' Carbäthoxy- α' Carbäthoxybutanonylfuran.



Man erhält auf diesem Wege den Diacetonylacetondicarbonsäureester analysenrein in einer Ausbeute, die 10% der auf den angewandten Acetondicarbonsäureester berechneten entspricht.

4. Eine praktisch verwertbare Methode der Verseifung des Diacetonylacetondicarbonsäureesters zur Säure und der Abspaltung der beiden CO_2-Gruppen wurde bisher nicht gefunden. Aus

dem Reaktionsgemisch der alkalischen Verseifung konnte die Diacetonylacetondicarbonsäure als Kupfersalz isoliert werden, aber in so geringer Ausbeute, daß die Darstellung der freien Säure nicht versucht wurde. Bei den Versuchen der sauren Verseifung wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen. Einwirkungen alkoholischer Salzsäure, Eisessig- 57%ige wässerige Jodwasserstoffsäure, Eisessig-48%ige wässerige Bromwasserstoffsäure führten nicht zum Ziel. Die Verseifung mit Schwefelsäure wurde serienmäßig durchgeführt, indem sowohl Konzentration, als auch Temperatur und Versuchsdauer variiert wurden. Die Anwendung 10%iger Schwefelsäure lieferte in geringer Ausbeute Verbindungen, deren Zusammensetzung mit der der Mono- und Dicarbonsäure übereinstimmt. Bei der Destillation der Monosäure bei Atmosphärendruck trat völlige Verharzung ein, im Wasserstrahlvakuum fand keine Abspaltung von Kohlensäure statt. Bei der Anwendung stärkerer (50 bis 80%iger) Schwefelsäure trat starke bezw. völlige Verharzung ein. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit siedender 20%iger Schwefelsäure erzielt, die man 5 Stunden auf den Ester einwirken ließ. Man erhielt stets Fraktionen, die wesentlich höhere C- und H-Werte als das Ausgangsmaterial aufwiesen, aber auf Grund ihres niederen Siedepunktes (26 bis 36°) im Hochvakuum nicht der Furanester sein konnten. Die beste Analyse, die von einer bei 31° und 0,003 mm Hg-Druck konstant übergehenden Fraktion erhalten wurde, ergab 62,96 % C und 7,22 % H gegenüber 63,49 % C und 8,30 % H der Theorie; das Molekulargewicht in Benzol betrug 163 (berechnet 170,11).

Nachdem festgestellt ist, daß der Siedepunkt des gewünschten Ketons so tief liegt, soll ein Teil der früheren Versuche mit stärkerer Schwefelsäure (25 bis 50 %) wiederholt werden, da dieses Reaktionsprodukt nur bei der erst neuerdings angewandten Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft erfaßt werden kann.

5. Da nach **M. Dünschmann** und **H. v. Pechmann**[11]) die schlechten Ausbeuten bei Synthesen mit Acetondicarbonsäureester die Regel zu sein scheinen, wurde die Darstellung des Triketons nach einer von Malonsäureester ausgehenden Methode in Angriff genommen. Es ist dabei erforderlich, in das Molekül des Malonesters die Reste $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO-$ und $CH_3.CO.CH_2-$ einzuführen. Als letztere Komponente diente wie bei der Darstellung von Diacetonylacetondicarbonsäureester Chloraceton, als erstere in analoger Reaktion Lävulinsäurechlorid:

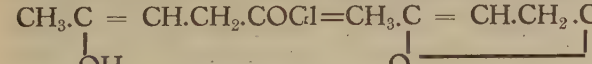
$$CH_3.CO(CH_2)_2.COCNa(COOC_2H_5)_2 + ClCH_2.CO.CH_3 = NaCl + CH_3CO(CH_2)_2CO(COOC_2H_5)_2.CH_2.CO.CH_3$$

Das hierzu notwendige Lävulinsäurechlorid war bisher unbekannt. Da Lävulinsäure eine Ketogruppe enthält, kann ihr Säurechlorid nicht in der üblichen Weise durch Einwirkungen eines Phosphorsäurechlorids dargestellt werden, sondern man muss das mit der Ketogruppe nicht reagierende Thionylchlorid anwenden. Diese Methode hat überdies den Vorzug,

[11]) **M. Dünschmann** und **H. v. Pechmann**, Ann. **261**, 177, 178.

daß die Nebenprodukte gasförmig sind. Versetzt man Lävulinsäure mit Thionylchlorid, so löst sie sich in diesem auf, ohne daß eine Reaktion zwischen beiden Stoffen zu bemerken wäre, auch nicht beim Erwärmen. Gibt man jedoch zu dem Reaktionsgemisch einige Scherben unglacierten Porzellans und erwärmt auf 37 bis 40°, so beobachtet man eine lebhafte Gasentwicklung. Die Wirkungsweise dieses Katalysators dürfte die gleiche sein, wie sie bei Reaktionen mit Diazomethan von **Bamberger**[12]) für unglacierte Tonscherben und von **Herzog** und **Schönbach**[13]) für amorphes Bor gefunden wurde. Der Katalysator bewirkt eine Zersetzung des Diazomethans bezw. des Thionylchlorids, wodurch die Reaktion eingeleitet wird. Da hiermit ein Substanzverlust verbunden ist, ist es nötig, die Reagenzien im Ueberschuß anzuwenden.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes unter Atmosphärendruck trat völlige, im Vakuum weitgehendste Zersetzung ein. Im Hochvakuum ging bei 54,5° und 0,01 mm Hg-Druck eine einheitliche Fraktion über. Die Halogenbestimmung lieferte zu wenig Chlor; bei der Verseifung zur Säure wurde zu wenig Alkali verbraucht; außerdem stimmten die für die Zersetzung von Lävulinsäurechlorid aus dem Chlorgehalt berechneten Werte mit denen der Verseifung nicht überein. Durch wiederholtes Fraktionieren wurde keine Besserung erzielt; man erhielt dabei stets zu niedere Halogen- und Säurewerte, die dazu noch Schwankungen unterworfen waren. Daß bei der Reaktion wirklich das Lävulinsäurechlorid entstanden und das Halogen nicht an anderer Stelle in das Molekül eingetreten war, wurde durch die glatte Ueberführung mit Alkohol in den Aethylester bewiesen. Es besteht also nur noch die Möglichkeit, daß das Lävulinsäurechlorid mit einem anderen Stoff verunreinigt ist, der entweder den gleichen Siedepunkt hat oder durch Zersetzung des Lävulinsäurechlorids während der Destillation unter Abspaltung einer gasförmigen Komponente und eines nicht höhersiedenden Produktes entsteht. Der letztere Fall war der wahrscheinlichere. Nimmt man an, daß Chlorwasserstoff abgespalten wird, so kann dies unter Bildung eines Angelicalaktons geschehen:



Berechnet man nun die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte für ein Gemenge von Angelicalakton und Lävulinsäurechlorid, dessen Gehalt an letzterem dem gefundenen Chlorgehalt entspricht, so erhält man Werte, die mit denen der ausgeführten Verbrennung gut übereinstimmen. Berechnet man entsprechend die Menge Kalilauge, die ein solches Gemisch zur Spaltung und Neutralisation von Säurechlorid und Lakton benötigt, so findet man auch hier, daß berechnete und gefundene Werte innerhalb der Fehler-

[12]) **Bamberger**, B. **33**, 956, Anm. 3 (1900).
[13]) **Herzog und Schönbach**, M. **33**, 673, (1912).

grenzen übereinstimmen. Dabei wurden je nach der Geschwindigkeit, mit der destilliert wurde, verschiedene Halogen- und Verseifungswerte gefunden, die jedoch stets mit den nach obigem Schema berechneten übereinstimmten. Bei einer daraufhin vorgenommenen Prüfung des Inhaltes der mit flüssiger Luft gekühlten Sicherheitsvorlage wurde gefunden, daß diese zum größten Teil Salzsäure enthielt. Damit ist erwiesen, daß Lävulinsäurechlorid auch im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig ist, sondern zum Teil Salzsäure abspaltet.

Bei den vorliegenden Versuchen wirkte diese Verunreinigung des Lävulinsäurechlorids nicht störend; nur mußte jedes Mal durch Halogenbestimmung der Gehalt an Säurechlorid festgestellt werden.

Mit Hilfe des Lävulinsäurechlorids gelingt nun die Einführung des Lävulinsäurerestes in den Malonsäureester.

Malonsäureester reagiert in benzolischer Lösung mit gepulvertem Natrium derart, daß sich eine voluminöse weiße Masse — Natriummalonester — bildet. Läßt man auf diese benzolische Suspension Lävulinsäurechlorid einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt schließlich im Hochvakuum, so erhält man bei der zweiten Destillation eine Fraktion vom Siedepunkt 120 bis 122° bei 0,01 mm Hg-Druck mit den Analysenwerten des Oxovalerianylmalonsäureesters in einer Ausbeute von 21 % d. Th.

Zur Einführung des Acetonylrestes in den γ Oxovalerianylmalonsäureester bediente man sich der beim Diacetonylacetondicarbonsäureester beschriebenen Natriumalkoholatmethode. Um die schädliche Einwirkung des starken Alkalis zurückzudrängen, wurde diese jedoch dahin abgeändert, daß das Alkoholat zu der Mischung des Esters mit Chloraceton langsam zugetropft wurde, in dem Maße, in dem es durch die Reaktion verbraucht wurde. Außerdem reagiert in diesem Falle der Natriummalonester in statu nascendi. Man erhielt dann ein Produkt, aus dem sich im Hochvakuum bei 0,08 mm Hg-Druck und 128° ein Körper herausfraktionieren ließ, dessen Analysenwerte den für den Acetonyl-oxovalerianylmalonsäureester berechneten Werten entsprachen.

Die Ausbeute des oben beschriebenen Verfahrens ist indessen vorläufig noch zu gering, um den Acetonyl-γ Oxovalerianylmalonsäureester als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Triketons zu verwenden.

Anhang.

Di-γ Oxovalerianylaethan.

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$

Die Verbindung, die das Ausgangsmaterial für die Versuche zur Synthese des symmetrischen Tetraketons darstellte, war das schon bei der Synthese des Triketons beschriebene Lävulinsäurechlorid. Das Tetraketon kann aufgefaßt werden als ein symmetrisches Di-γ Oxovalerianylaethan. Es handelte sich also darum, zwei Lävulinsäurereste durch eine Aethanbrücke zu verknüpfen.

Ich suchte daher Lävulinsäurechlorid mit Natriumcarbid umzusetzen, um dann an die dreifache Bindung mit Hilfe von kolloidalem Palladium nach **Paal** — dabei bleiben Ketogruppen unangegriffen — zwei Mol Wasserstoff anzulagern:

$$2\ CH_3.CO.CH_2.CH_2.COCl + NaC \equiv CNa = NaCl +$$
$$R.CO.C \equiv C.CO.R + 2\ H_2 = R.CO.CH_2.CH_2.CO.R^*)$$

Da nach einer kurzen Bemerkung von M. G. Dupont[14]) aliphatische Säurechloride mit Natriumcarbid nicht in Reaktion treten sollen, wurden erst Vorversuche angestellt, indem man Acetylchlorid auf Natriumcarbid einwirken ließ. Diese ergaben folgendes:

Die Reaktion zwischen Acetylchlorid und Nartriumcarbid ist eine exotherme Reaktion, die auch unter Stickstoff mit Feuererscheinung verläuft, wobei das Reaktionsgut verkohlt. Fügt man Verdünnungsmittel hinzu, so tritt die Reaktion überhaupt nicht ein. Erhitzt man im Einschlußrohr, so wird dieses durch lokale Ueberhitzung gesprengt; beim Mischen mit Kieselgur als Verdünnungsmittel tritt keine Reaktion im gewünschten Sinne ein. Die Versuche wurden daraufhin abgebrochen und noch nicht mit Lävulinsäurechlorid wiederholt.

Eine zweite Methode, die zum Tetraketon führen sollte, geht ebenfalls vom Lävulinsäurechlorid aus. Läßt man auf Säurechloride Diazomethan einwirken, so entstehen aus ihnen nach **D. A. Clibbens** und **M. Nierenstein**[15]) halogenierte Methylketone (die nach **Frankland** mit Zink verknüpft werden sollten):

$$R.CO.Cl + CH_2.N_2 = RCO.CH_2.Cl + N_2$$

Diese sogenannte **Nierenstein**-Reaktion ist vielfach angezweifelt worden[16]), da sie in vielen Fällen garnicht oder nur in untergeordnetem Maße eintritt. Zwischen Lävulinsäurechlorid und Diazomethan tritt bei der Einwirkung in der Kälte (— 10°) auch während 14 Tagen keine Reaktion ein. Läßt man jedoch bei Zimmertemperatur stehen, so ist das Diazomethan nach 12 Stunden bereits verbraucht, doch hinterbleiben nach Abdampfen des Aethers nur harzige nicht destillierbare Rückstände.

Trotz der schlechten Ausbeuten, die bei den Versuchen erhalten wurden, sollen diese doch fortgesetzt werden, zumal es für die Bestimmung der Viskosität nicht nötig ist, daß das Versuchsmaterial in großer Menge vorliegt; der Hauptwert ist vielmehr auf Analysenreinheit zu legen. Und dies ist der Vorzug, den Modellversuche vor dem Arbeiten mit den Naturprodukten selbst haben, bei denen fest anhaftende Nebenprodukte zu leicht die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen fälschen können.

---

*) $R = CH_3.CO.CH_2.CH_2.$

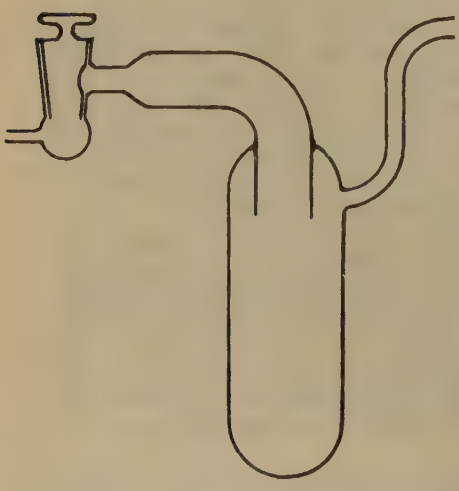
[14]) **M. G. Dupont**, C. r. **158**, 1349.

[15]) **D. A. Clibbens u. M. Nierenstein**, Soc. **1915**, 1491; vergl. auch: **H. Staudinger u. Ch. Mächling**, B. **49**, 1975.

[16]) **F. Arndt, B. Eistert u. J. Amende** B. **61**, 1949; **W. Bradley und R. Robinson** Soc. **1928**, 1310; nature **122**, 130.

B. Experimenteller Teil.

Der Beschreibung der einzelnen Versuche sind einige allgemeine Bemerkungen über die angewandte Arbeitsmethode vorauszuschicken. Im Verlaufe der Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß sämtliche in Frage kommenden Körper weder kristallisiert noch bei Atmosphärendruck oder im Wasserstrahlvakuum unzersetzt flüchtig sind. Zu ihrer Reinigung bediente man sich daher der Destillation im Hochvakuum. Zu dessen Erzeugung diente eine dreistufige Quecksilberdampfstrahl-Diffusionspumpe. Das Vorvakuum wird hierbei durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt, wobei die Leistungsfähigkeit der Quecksilberpumpe von der Güte des Vorvakuums stark abhängig ist. Jede Schwankung des Wasserdrucks beeinflußt das Vorvakuum und somit die Leistungsfähigkeit der Hochvakuumpumpe. Eine zufriedenstellende Abhilfe dieses Uebelstandes wurde darin gefunden, daß zwischen Quecksilber- und Wasserstrahlpumpe ein 5 Liter fassendes Gefäß geschaltet wurde, das durch sein großes Volumen die Schwankungen im Wasserdruck abfängt. Noch viel empfindlicher aber ist die Quecksilberpumpe gegen eindringende Gase und vor allem gegen Feuchtigkeit. Es ist daher unerläßlich, zwischen Destillationsvorlage und Pumpe eine Sicherheitsvorlage zu schalten, die mit flüssiger Luft gekühlt wird. Dabei ist darauf zu achten, daß der der Destillationsapparatur zugewandte Weg nicht zu eng ist, um ein Einfrieren zu verhindern. Während dies auch bei weit-wegigen U-Röhren oft eintrat, genügte eine Vorlage folgender Anordnung (Figur 1) den Ansprüchen.



Bei diesem Gefäß, das 1/4 bis 1/2 Liter faßt, schlagen sich die eintretenden Gase hauptsächlich an den kälteren Wandungen und nur zu einen geringen Teil im Eintrittsrohr nieder.

Aber auch aus einem anderen Grunde ist diese Sichervorlage erforderlich. Selbst bei äußerst rasch fließendem Kühlwasser — als Minimum rechnet man 1/2 Liter pro Minute — ist es unmöglich, den Quecksilberdampf in der Pumpe völlig zu kondensieren, sondern ein, wenn auch geringer Teil, schlägt sich in der gekühlten Vorlage nieder und verunreinigt, wenn die Sicherheitsvorlage fehlt, das Destillat. Der in Fig. 1 links befindliche Hochvakuumhahn ermöglicht eine sofortige Trennung der Destillationsapparatur und der Pumpe, unter anderem auch zur Prüfung, ob ein etwaiges schlechtes Vakuum auf einer Undichtigkeit in der Apparatur beruht oder

seinen Grund in Verschmutzung der Pumpe hat, die trotz aller Vorsichtsmaßregeln mit der Zeit immer eintritt. Das beste Vakuum, das im Leerlauf erhalten wurde, waren 3×10^{-6} mm. Die Verbindung zwischen Pumpe und Manometer war dabei ebenso wie die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen der Apparatur mit Hilfe von Gummischlauch hergestellt. Es ist hierbei erforderlich, daß die Gummischläuche mindestens eine Wandstärke von 7 mm aufweisen. Wählt man dünnwandigere Schläuche (3—4 mm Wandstärke), so läßt bereits nach ein- bis zweistündigem Laufen der Pumpe das Vakuum nach und man kommt selten unter 0,02 mm. Die dickwandigen Schläuche lassen dagegen auch bei achtstündiger Dauer eines Versuches keine Luft eintreten und waren auch nach zweimonatlichem Gebrauch noch absolut dicht. Die lichte Weite erwies sich mit 7 mm als genügend, um ein gutes Vakuum zu gewährleisten. Später wurde die Apparatur fest verblasen bezw. mit Schliffen zusammengesetzt, so daß nur noch die Verbindung zwischen Destillations- und Sicherheitsvorlage aus Gummi bestand.

Zur Technik der Hochvakuumdestillation ist zu bemerken, daß die Höhe des Vakuums innerhalb des Destillationsgefäßes mit zunehmender Menge verdampfender Substanz sinkt. Da nun mit sinkendem Vakuum der Siedepunkt steigt, so ist es nötig, die Destillationsgeschwindigkeit konstant zu erhalten, um eine gute Fraktionierung zu erzielen. Erreicht wurde dies dadurch, daß man das Heizbad ganz langsam anheizte, bis der Kolbeninhalt lebhaft siedete und die Substanz gleichmäßig überging. Dann wurde die Temperatur des Heizbades bis zum Aufhören des Siedens streng konstant gehalten. So wurden Fraktionen erhalten, die innerhalb eines oder zweier Grade übergingen. Dieses Konstanthalten der Badtemperatur hat für die Destillation im Hochvakuum noch bedeutend größere Wichtigkeit als für die gewöhnliche Vakuumdestillation.

Diacetonylaceton.

1. Hochvakuumdestillation von lävulinsaurem Calcium.

90 gr ($1/3$ Mol) läuvulinsaures Calcium wurden im Kupferkolben bei 130 bis 140° und 12 mm vollständig von Kristallwasser befreit. Dann wurde während des Wechselns der Vorlage der Kolben auf 100° gehalten, um zu verhindern, daß die zähflüssige Masse erstarrt und nachher teilweise staubförmig in die Vorlage mitgerissen wird, wie dies bei einem anderen Versuchsansatz der Fall war. Bei der folgenden Hochvakuumdestillation wurde nicht fraktioniert, sondern als Vorlage diente das mit flüssiger Luft gekühlte Sicherheitsgefäß. Es wurde rasch auf 370° erhitzt und bei dieser Temperatur $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden belassen. Sobald die Temperatur höher als 340° steigt, sinkt das Hochvakuum auf 0,2 mm. Es scheint von dieser Temperatur an eine gewisse Porösität des Kupfers einzutreten. Das braune trübe Oel wurde aus der Vorlage mit Aether herausgespült, die ätherische Lösung zur Entfernung von Lävulinsäure mit

Soda gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieben 2,9 g braunes Oel, das bei der Hochvakuumdestillation bis auf einen kleinen Vorlauf zwischen 40 und 47° bei 0,0005 mm überging. Bei der Destillation dieser Fraktion bei 12 mm ging sie zwischen 60 und 65° über.

Analyse:	4,980 mg Substanz:	15,520 mg CO_2,	4,71 mg H_2O
gefunden		84,99 %C	10,58 % H
berechnet f. $C_9H_{14}O_3$ (Triketon)		63,49	8,30

Der gefundene Wert kommt dem eines Kohlenwasserstoffs sehr nahe. Die Substanz blieb bei der Einwage nicht konstant, sondern verlor sehr rasch an Gewicht. Es wurde sofort nach der Einwage ins angewärmte Rohr gebracht.

2. Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Lävulinsäure.

58 g (1/2 Mol) Lävulinsäure wurden im Oelbad auf 180° erhitzt und allmählich 36 g (1/4 Mol) Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen zugegeben. Zunächst scheint keine Reaktion einzutreten. Erst gegen Ende tritt lebhaftes Schäumen auf, und es entsteht eine schwarze flockige Schmiere. Nach dem Neutralisieren mit Sodalösung bezw. fester Soda und häufigem Ausäthern hinterblieb nach Trocknen und Verdampfen des Aethers kaum ein Rückstand. Beim Abfiltrieren der wässerigen Lösung blieben auf dem Filter verkohlte Rückstände zurück.

3. Darstellung von Monoacetonyl- und Diacetonylacetondicarbonsäureester, sowie von α Methyl- β' Carbaethoxy- α' Carbaethoxybutanonylfuran.

Entsprechend einer Vorschrift von **M. Dünschmann** und **H. v. Pechmann**[17]) für die Darstellung von Diacetonylacetondicarbonsäureaethylester ließ man auf Acetondicarbonsäureester Natriumalkoholat und Chloraceton in folgender Weise einwirken:

1. Darstellungsmethode:

40 g (1/5 Mol) Acetondicarbonsäureester wurden mit einer Lösung von 4,6 g (1/5 Mol) Natrium in 75 ccm absolutem Alkohol versetzt — es tritt Gelbfärbung ein — und 20 g (1/5 Mol) Chloraceton zugegeben. Dann wurde am Rückfluß auf dem Dampfbad gekocht. Die klare gelbe Lösung trübt sich milchig und geht in eine orange Suspension mit einem gelb erscheinenden Bodensatz (NaCl) über. Nach 1 1/2 bis 2stündigem Kochen wurde eine Probe herausgenommen und mit Wasser versetzt. Es entsteht ein Oel und eine gelbgrüne Lösung, die neutrale Reaktion zeigt. Daraufhin wurden nach dem Abkühlen wieder 4,6 g Natrium, in 75 ccm Alkohol gelöst, zugegeben. Die zuerst auftretende blutrote Färbung geht beim Umschütteln in dunkelbraun über. Nach Zugabe von 20 g Chloraceton wurde eine Stunde am Rückfluß gekocht. Darnach zeigte eine mit Wasser versetzte Probe

[17]) **M. Dünschmann** und **H. v. Pechmann**, Ann. **261**, 178.

wieder neutrale Reaktion. Es wurde mit absolutem Alkohol in eine große Glasschale gespült und der Alkohol abgedampft. Das durch den festen Rückstand (NaCl) verursachte Stoßen der Flüssigkeit macht dauerndes Umrühren mit dem Glasstabe nötig. Der Rückstand wird zur Entfernung von Kochsalz und etwa nicht umgesetztem Chloraceton 4 mal tüchtig mit Wasser gewaschen, wobei man das überstehende Wasser jeweils dekantiert, da ein Trennen im Scheidetrichter wegen der Zähigkeit des Oeles nicht möglich ist. Der Rest des Wassers wird mit Filtrierpapier abgetupft, das Oel in absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Beim Erhitzen im Wasserstrahlvakuum auf 100° ging nichts über; also enthielt das Produkt kein Chloraceton (Kp $_{760\ mm}$ 119°) mehr. Nach dem Abkühlen wurde das Hochvakuum eingeschaltet. Bei einer Außentemperatur von 120° begann das Sieden. Das Innenthermometer ging ganz plötzlich auf 130 bis 135°, dort blieb es längere Zeit stehen, um dann auf 140 bis 145° zu steigen. Der Inhalt im Kolben schäumte schließlich so stark, daß die Destillation nicht fortgesetzt werden konnte. Während der ganzen Destillation trat von Anfang an Zersetzung ein. Da das Rohöl also auch im Hochvakuum nicht destillabel ist, wurde eine Reinigung durch fraktioniertes Lösen versucht. Das Rohöl löst sich nämlich in Benzol vollständig, in Ligroin nur zu einem gewissen Teil.

Fraktioniertes Lösen:

7,5 g Rohöl wurden mit 15 ccm Benzol versetzt: Lösung so gut wie vollständig. Nach Zugabe der 10fachen Menge (150 ccm) Ligroin (Kp ca 70°) schied sich ein öliger Rückstand ab, der abfiltriert und noch zweimal mit Benzol und Ligroin behandelt wurde. Die vereinigten Filtrate ergaben 4,5 g gelbes bis orange-gelbes Oel, das im Paraffinexsikkator von Resten von Ligroin befreit wurde.

Bei der Hochvakuumdestillation dieses Oeles wurde bei schlechtem nicht mehr ablesbarem Vakuum eine Fraktion zwischen 150 bis 170° aufgefangen.

Analyse: 3,955 mg Substanz:	8,720 mg CO_2,	2,440 mg H_2O
gefunden	60,44 % C	6,94 % H
berechnet f. $C_{15}H_{22}O_7$	57,32	7,01
(Diacetonylacetondicarbonsäureester)		

Nimmt man an, daß während der Destillation Wasser abgespalten und ein Furanring gebildet wurde, so erhält man folgende Werte:

berechnet für $C_{15}H_{20}O_6$	60,78 % C	6,81 % H

Die Analyse des Destillates stimmt also nicht mit dem Diacetonylacetondicarbonsäureester, wohl aber mit den für das α Methyl-β' Carbaethoxy-α' Carbaethoxybutanonylfuran berechneten Werten genügend gut überein. Die Abspaltung des Wassers erklärt auch das schlechte Vakuum, da bei dieser Destillation noch nicht mit dazwischengeschalteter mit flüssiger Luft gekühlter Vorlage gearbeitet wurde.

Bei Wiederholung des Versuchs und doppelter Fraktionierung mit Sicherheitsvorlage wurde eine Fraktion aufgefangen, die einen konstanten Siedepunkt von 157° bei 0,07 mm zeigte. Sie stellte ein zähflüssiges, in dünner Schicht hellgelbes, in dickerer Schicht orangestichiges Oel dar und gab folgende Analysenwerte:

3,895 mg Substanz:	8,705 mg CO_2,	2,440 mg H_2O
gefunden	60,95 % C	6,99 % H
berechnet f. $C_{15}H_{20}O_6$	60,78	6,81

Mol.-Gew. Best.: 0,1168 g Sbst. in 10,548 g Benzol: $\triangle = 0{,}183^0$
berechnet f. $C_{15}H_{20}O_6$ 296,16 gefunden 307.

Daß das α Methyl- β' Carbaethoxy- α' Carbaethoxybutanonylfuran erst durch erhöhte Temperatur während der Destillation entstanden ist, dafür sprechen die Zersetzungserscheinungen während dieser Operation. Es wurde daher versucht, den Diacetonylacetondicarbonsäureester durch vorsichtiges langsames Destillieren als tiefersiedende Fraktion abzufangen. Vorher wurde jedoch die Reinigung des Rohöles etwas modifiziert.

Extraktion mit Petrolaether (Kp ca 25 bis 50°).

Einfacher als das fraktionierte Lösen mit Benzol und Ligroin ist es, die geringe Löslichkeit des Diacetonylacetondicarbonsäureesters und die Unlöslichkeit der harzigen Nebenprodukte in Petrolaether auszunützen. Bei dem Versuche, das Rohöl im Flüssigkeitsextraktor zu extrahieren, erwies es sich als zu zähe, sodaß das Extraktionsgut mit dem Petrolaether nicht genügend durchmischt, oft auch der Zufluß verstopft wurde. Daher wurde das Rohöl mit dem gleichen Gewicht entfetteter Kieselgur verrieben und das entstandene hellbraune Trockenpulver nach Soxhlet extrahiert. Das Ende der Extraktion gibt sich dadurch zu erkennen, daß sich im Kolbenhals harzige Tropfen festsetzen. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurde das rotbraune Oel im Flüssigkeitsextraktor nochmals mit Petroläther behandelt. Man erhält so schließlich ein orangefarbiges, ziemlich dünnflüssiges Oel.

Bei diesem Verfahren der Extraktion erübrigt sich die Vorreinigung des Rohöls mit Wasser, die, wie oben beschrieben, wegen der Dickflüssigkeit des Produktes sehr umständlich ist. Die alkoholische Lösung wird nur vom ausgeschiedenen Kochsalz durch Abnutschen befreit und nach dem vollständigen Vertreiben des Alkohols nach der angegebenen Methode weiter verarbeitet. Das überschüssige und in diesem Falle nicht herausgewaschene Chloraceton geht bei der Destillation mit den ersten Anteilen über.

Das so erhaltene Produkt wurde zweimal im Hochvakuum fraktioniert. Dabei fing man bei der zweiten Destillation den Mono- und Diacetonylacetondicarbonsäureester als zwei konstante Fraktionen bei 74 bis 76° und bei 98° und 0,01 mm auf.

Analysen:

1. Fraktion: 24,150 mg Substanz: 48,906 mg CO_2, 15,197 mg H_2O
gefunden 55,23 % C 7,21 % H
12,088 mg Substanz: 24,690 mg CO_2, 8,103 mg H_2O
gefunden 55,70 % C 7,50 % H
berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$ 55,78 7,03

Mol.-Gew. Best.: 0,2042 g Sbst. in 12,588 g Eisessig: $\nabla = 0{,}257^0$
berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$ 258,14 gefunden 249.

2. Fraktion: 5,108 mg Substanz: 10,765 mg CO_2, 3,11 mg H_2O
gefunden 57,48 % C 6,81 % H
berechnet f. $C_{15}H_{22}O_7$ 57,29 7,06

Mol.-Gew. Best.: 0,2131 g Sbst. in 12,588 g Eisessig: $\nabla = 0{,}214^0$
berechnet f. $C_{15}H_{22}O_7$ 314,18 gefunden 309.

Die Ausbeuten des Verfahrens sind gering. 250 g Acetondicarbonsäureester ergaben nach der Extraktion und Erhitzen des Extraktes auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum — um überschüssiges Chloraceton zu verdampfen — 140 g Rohprodukt (= 36,2 % der theoretisch berechneten Menge Diacetonylacetondicarbonsäureester). Dieses lieferte bei doppelter Fraktionierung 17,4 g analysenreinen Monoacetonylacetondicarbonsäureester und 38 g (= 10 % der Th.) analysenreinen Diacetonylacetondicarbonsäureester. Die schlechte Ausbeute bei der Destillation hat ihren Grund darin, daß der größere Teil durch Wasserabspaltung in das Furanderivat übergeht.

Der Monoacetonylacetondicarbonsäureester stellt ein leichtflüssiges, schwach geblich gefärbtes Oel dar. Er reagiert gegen Lakmus sauer, ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in verdünntem Alkohol und in viel Petroläther, nicht löslich in Wasser und Sodalösung.

Der Diacetonylacetondicarbonsäureester stellt ein bedeutend schwerflüssigeres, ebenfalls schwach gelblich gefärbtes Oel dar, das ganz schwach saure Reaktion gegen Lakmus zeigt. Er ist weder in Wasser noch in Soda löslich, dagegen leicht löslich in oben genannten organischen Lösungsmitteln, nicht löslich in verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol. Er ist bei Atmosphärendruck und im Wasserstrahlvakuum nicht unzersetzt destillierbar.

4. Versuche der Ketonspaltung des Diacetonylacetondicarbonsäureaethylesters.

A. Alkalische Verseifung.

Nach den Angaben von **L. Knorr**[18]) für die Ketonspaltung von Acetonylaceton wurde versucht, aus Diacetonylacetondicarbonsäureester Diacetonylaceton zu erhalten.

[18]) **L. Knorr**, B. **22**, 2100.

8 g (ca 1/4 Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden mit 53,4 ccm n/1 Natronlauge versetzt, am Rückfluß 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann noch eine halbe Stunde stehengelassen. Die Lösung sowie ein am Boden befindliches Oel waren tiefbraun. Es wurde ausgeaethert, die gelbbraune aetherische Lösung nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Aether verdampft. Es hinterblieben 2,6 g einer rotbraunen Flüssigkeit, aus der im Hochvakuum zwei Fraktionen herausdestilliert wurden, eine bei 93,5 bis 100° und 0,075 mm und eine bei 154 bis 160° und 0,18 mm übergehende. Durch die Siedepunkte wurden beide als unverseiftes Produkt erkannt. Die niedere Fraktion ist der Ester selbst, die höhere der daraus durch Wasserabspaltung während der Destillation entstandene Furanester.

Die wässerige Rückstandslösung nach dem Ausaethern wurde mit Salzsäure versetzt und ausgeaethert, um eventuell vorhandene Säuren zu gewinnen. Beim Aufarbeiten hinterblieb 1 g dunkelbraunes, nicht destillierbares Harz. Der größte Teil der Substanz hing nach dem Ansäuern als Harzflocken im Scheidetrichter.

Da also beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit n/1 Natronlauge das Reaktionsprodukt verharzte, mußte unter milderen Bedingungen gearbeitet werden.

10,5 g (1/30 Mol) Ester wurden mit 67,5 ccm n/1 Natronlauge versetzt und bei 37° 9 Tage lang geschüttelt. Die Lösung war dunkelbraun geworden und am Boden hatte sich ein rotbraunes Oel abgesetzt. Es wurde ausgeaethert, die aetherische Lösung nach der oben beschriebenen Methode aufgearbeitet. Bei der Hochvakuumdestillation wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Die Rückstandslösung nach dem Ausaethern wurde mit 40 ccm 2 n Schwefelsäure versetzt. Bereits nach Zugabe von 10 ccm reagierte die Lösung sauer, ein Zeichen dafür, daß schon das Natriumsalz der Säure zersetzt wurde. Nach dreimaligem Ausaethern wurden die vereinigten Aetherlösungen mit Soda geschüttelt. Zur Reinigung wurde dann wiederholt die wässerig-alkalische Salzlösung in die Aetherlösung der Säure überführt. Schließlich wurde daraus die Säure mit verdünnter Natronlauge als Natriumsalz wieder herausgeholt, dessen wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, sodaß sie ganz schwach lakmussauer, aber nicht kongosauer war, und mit Kupferacetatlösung versetzt, bis vollständige Fällung eingetreten war. Der abgenutschte voluminöse Niederschlag wurde gründlich mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Er stellt schließlich ein schmutzig-grünes, amorphes Pulver dar, das sich in Wasser weder in der Kälte noch in der Wärme löst.

Analyse: 48,310 mg Substanz: 12,095 mg CuO

gefunden	20,00 % Cu
berechnet f. $C_{11}H_{12}O_7Cu$	19,89

Die Substanz ist also das Kupfersalz der Diacetonylacetondicarbonsäure.

B. Saure Verseifung:

1. mit Alkohol + konzentrierter Salzsäure (1:1).

10,5 g ($^1/_{30}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung 8 Stunden lang gekocht. Die Lösung wurde mit der Zeit dunkler und anfangs konnte starke Kohlensäureentwicklung nachgewiesen werden. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes — um bei dem nun folgenden Abdampfen des Alkohols das lästige Stoßen zu vermeiden — wurde der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei blieben viel Verharzungen zurück. Das mit Kochsalz ausgesalzene Destillat lieferte nach dem Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Aethers 0,6 g eines braunen Oeles.

Wegen zu geringer Ausbeute wurde diese Methode verworfen, die zunächst den Vorteil zu haben schien, daß sich durch den Alkohol alles in Lösung befindet.

2.) Mit Eisessig — 57%iger wässeriger Jodwasserstoffsäure.

Entsprechend einer Vorschrift von Heller [19]) hielt man das Gemisch einer Lösung von 5 g ($^1/_{60}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester in 100 ccm Eisessig und 100 g 57%iger wässeriger Jodwasserstoffsäure in einem hoch angesetzten Destillierkolben $1^1/_2$ Stunde bei 95 bis 105° im leichten Sieden, wobei Kohlensäure entweicht und das gebildete Aethyljodid abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion schüttelte man mit Benzol aus, entfernte das Jod und etwa gebildete Säuren durch Ausschütteln mit schwefliger Säure bezw. Sodalösung und verjagte das Benzol im Vakuum. Es hinterblieben 2,2 g olivgrünes Oel, das bei der Hochvakuumdestillation in der Hauptsache unverbrauchten Ester zurücklieferte. Eine Aufspaltung zum Keton hatte also in nennenswertem Umfang nicht stattgefunden. Bei Wiederholung des Versuches mit derselben Jodwasserstoffsäure, die sich nach Heller ohne weitere Reinigung zweimal verwenden lassen soll, trat völlige Verharzung ein.

3. mit Eisessig — 48%iger wässeriger Bromwasserstoffsäure.

Zu 36 g 48%iger wässeriger Bromwasserstoffsäure, die in einem Destillierkolben mit sehr hoch angesetztem Rohr, über das ein Kühler gezogen war, zum Sieden erhitzt wurden, ließ man die Lösung vom 21 g ($^1/_{15}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester in 40 ccm Eisessig zutropfen. Es entwickelt sich Kohlensäure und Aethylbromid destilliert über. Nach 20 Minuten war aller Ester eingetragen, nach weiteren 10 Minuten die Reaktion beendet. Es wurden 7,5 g Destillat aufgefangen (theoretisch 14,7 g Aethylbromid).

[19]) **Heller,** Dissertation Berlin 1928.

Im Kolben hinterblieb eine braune mit viel Schmieren versehene Lösung, die ausgeäthert wurde. Nach Entsäuern und Trocknen der Aetherlösung mit Kaliumcarbonat hinterblieben nach Verdampfen des Aethers 4,8 g eines braunen Oeles, aus dem bei der Hochvakuumdestillation bei 0,04 mm eine zwischen 31 und 35° übergehende Fraktion (0,9 g) erhalten wurde.

Analyse: 25,290 mg Substanz: 54,165 mg CO_2, 15,976 mg H_2O

gefunden	58,41 % C	7,07 % H
berechnet f. Triketon	63,49	8,30

4. mit 10%iger Schwefelsäure.

9,5 g ($^1/_{33}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden mit 150 ccm 10%iger Schwefelsäure am Rückfluß 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und das rotbräunlich gefärbte Produkt mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung hinterblieben 4,5 g Rückstand, die sich durch zweimalige Hochvakuumdestillation bei 0,0003 mm in zwei Fraktionen trennen ließen, eine bei 36 bis 38° und eine bei 56 bis 59° übergehende.

Analysen:

1. Fraktion: 5,190 mg Substanz: 10,730 mg CO_2, 2,91 mg H_2O

gefunden	56,38 % C	6,27 % H
berechnet f. $C_{10}H_{14}O_5$ (Diacetonylacetonmonocarbonsäure)	56,05	6,59

2. Fraktion: 4,779 mg Substanz: 9,075 mg CO_2, 2,50 mg H_2O

gefunden	51,76 % C	5,85 % H
berechnet f. $C_{11}H_{14}O_7$ (Diacetonylacetondicarbonsäure)	51,14	5,47

Es wurde versucht, aus der ersten Fraktion durch Destillation bei 12 mm Kohlensäure abzuspalten. Bei 180° Badtemperatur (wegen der geringen Substanzmenge konnte kein Innenthermometer eingeführt werden) destillierte die Substanz konstant über, ohne CO_2 abzuspalten.

Analyse: 5,302 mg Substanz: 10,795 mg CO_2, 3,03 mg H_2O

gefunden	55,53 % C	6,40 % H
berechnet f. $C_{10}H_{14}O_5$	56,05	6,59
berechnet f. Triketon	63,49	8,30

Bei dem Versuch, die Kohlensäureabspaltung durch Destillation bei Atmosphärendruck zu bewirken, trat völlige Verharzung ein.

5.) mit 20%iger Schwefelsäure.

a.) 5 g ($^1/_{60}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden mit 100 g 20%iger Schwefelsäure über freier Flamme am Rückfluß erhitzt, so daß das Sieden gerade unterhalten wurde. Als nach 2½ Stunden die sehr lebhafte Kohlensäureentwicklung nachließ, wurde das rotbraune Oel ausgeäthert, die aetherische Lösung mit Sodalösung und Wasser sorgfältig gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Aether verdampft. Die hinter-

bleibenden 1,7 g (= 63 % d. Th. für das Triketon) rotbraunes Oel gaben bei der Hochvakuumdestillation 0,5 g einer konstant bei 31° und 0,002 mm übergehenden gelbgrünen Fraktion.

Analyse: 4,890 mg Substanz: 10,880 mg CO_2, 3,03 mg H_2O
gefunden 60,68 % C 6,93 % H
berechnet für Triketon 63,49 8,30

b) 4 g Ester lieferten nach 3½ stündigem Kochen 1,6 g Rohöl. Bei der besonders vorsichtig ausgeführten Hochvakuumdestillation gingen bei 0,007 mm bei 32° 0,6 g über.

Diese wurden gemeinsam mit den vom vorhergehenden Versuch noch vorhandenen 0,2 g ($Kp_{0,002}$ 31°) nochmals im Hochvakuum destilliert und gingen konstant bei 31° und 0,003 mm über.

Analyse: 4,570 mg Substanz: 10,550 mg CO_2, 2,95 mg H_2O
gefunden 62,96 % C 7,22 % H
berechnet f. Triketon 63,49 8,30

Diese Analyse kommt dem gewünschten Keton am nächsten.
Mol.-Gew. Best. .:0,0948 g Sbst. in 12,588 g Eisessig: $\triangle$ =0,180°
berechnet f. $C_9H_{14}O_3$ 170,11 gefunden 163.

c) Da eine Fraktionierung im Hochvakuum bei so niederer Temperatur äußerst schwierig ist, wurde versucht, das Rohöl bei 12 mm zu destillieren. 5 g Ester lieferten nach 3stündigem Kochen 1,9 g Rohöl. Die Sodalösung wurde wieder neutralisiert und das ausgeschiedene Oel nochmals drei Stunden mit 20%iger Schwefelsäure gekocht. Daraus wurde 0,3 g, im ganzen also 2,2 g Rohöl gewonnen. Dieses lieferte bei der Destillation im Vakuum 1 g bei 12 mm bis 82° übergehendes gelbes, dünnflüssiges Oel. Dieses destillierte im Hochvakuum bei 0,0035 mm und 31° konstant über. Das Rohöl ist also im Wasserstrahlvakuum unzersetzt flüchtig.

d) 21 g (1/15 Mol) Ester wurden mit 200 ccm 20 %iger Schwefelsäure unter Rühren (Quecksilberverschluß) am Rückfluß fünf Stunden zum Sieden erhitzt, bis die erste lebhafte Kohlensäureentwicklung deutlich nachließ. Die entweichende Kohlensäure wurde in einer Vorlage mit Barytwasser aufgefangen, das ausgeschiedene Baryumcarbonat abzentrifugiert, bei 100° getrocknet und gewogen:

Berechnet 26,3 g $BaCO_3$, gefunden 3,96 g = 15,2 % d. Th.

Dies entspricht 1,73 g gebildetem Keton.

Der Kolbeninhalt wurde in bekannter Weise aufgearbeitet: Rohausbeute 7 g, wovon 2,2 g im Hochvakuum bei 31 und 33° und 0,002 mm übergehen. Diese Fraktion gab bei nochmaliger Destillation im Wasserstrahlvakuum bei 20 mm Fraktionen mit folgenden Analysenwerten:

1. Fraktion (82 bis 86°)
27,509 mg Substanz: 61,692 mg CO_2, 19,059 mg H_2O
gefunden 61,16 % C 7,75 % H
14,019 mg Substanz: 31,359 mg CO_2, 9,632 mg H_2O
gefunden 61,01 % C 7,69 % H

2. Fraktion (90,5°)

21,872 mg Substanz: 48,629 mg CO_2, 14,703 mg H_2O
gefunden 60,64 % C 7,52 % H

3. Fraktion (93,5 bis 94,5°)

26,763 mg Substanz:
gefunden 60,77 % C 7,09 % H

Die Trennung der einzelnen Fraktionen war sehr scharf. Man ersieht aus den Verbrennungswerten, daß mit sinkendem Siedepunkt der Verbindung ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt steigt, sich also den für das Triketon berechneten Werten nähert.

6) mit 41%iger Schwefelsäure.

5 g ($^1/_{60}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden mit 75 ccm 41%iger Schwefelsäure am Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade 6 Std. lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, wobei zur besseren Durchmischung nach Zugabe von Glasperlen öfter manuell geschüttelt wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des tiefbraunen Oeles hinterließ nach Verjagen des Lösungsmittels 2,7 g braunes, zähes Rohöl. Bei der Hochvakuumdestillation bei 0,02 mm wurden daraus zwei bei 63—92° (0,2 g) und 95—97° (1,0 g) übergehende Fraktionen erhalten, die sich durch ihren Siedepunkt als unverseiftes Produkt erwiesen. Schon bei 42° Badtemperatur konnte ein starkes Sieden des Kolbeninhalts bemerkt werden, doch kondensierte sich das Destillat nicht in der Vorlage.

7) mit 55%iger Schwefelsäure.

5 g ($^1/_{60}$ Mol) Diacetonylacetondicarbonsäureester wurden mit 75 ccm 55%iger Schwefelsäure am Rückfluß über freier Flamme 6 bis 7 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten war das braune Oel ziemlich stark verharzt; es wurde daher mit Wasserdampf abgeblasen. Durch Aussalzen und Ausäthern wurden dem Destillat 0,4 g gelbes Oel entzogen, die bei der Hockvakuumdestillation eine bei 0,015 mm und 33° übergehende Fraktion (0,15 g) lieferten. Als Vorlage diente hierbei ein an den Destillierkolben angeschmolzenes U-Rohr, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

8) mit 88%iger Schwefelsäure.

Bei Verwendung 88%iger Schwefelsäure bei gleicher Substanzmenge und Reaktionsdauer trat völlige Verkohlung des Reaktionsgutes ein; bei der Wasserdampfdestillation ging nichts über.

Die Versuche wurden daraufhin abgebrochen, um die Darstellung des Ketons über die Malonesterderitave in Angriff zu nehmen. Da diese jedoch vorläufig zu schlechte Ausbeuten liefern, soll die Verseifung des Diacetonylacetondicarbonsäureesters nochmals versucht werden.

5. Darstellung von Acetonyl-γ Oxovalerianylmalonsäureester. Darstellung von Lävulinsäurechlorid.

Als man Lävulinsäure mit Thionylchlorid versetzte, löste sie sich in diesem auf, ohne daß eine Reaktion zwischen beiden

Stoffen zu beobachten gewesen wäre, auch nicht beim Erwärmen. Fügte man jedoch einige Scherben unglacierten Porzellans hinzu, so trat bei einer Erwärmung auf 37 bis 40° lebhafte Gasentwicklung auf.

Zu 58 g (1/2 Mol) Lävulinsäure ließ man nach Zugabe einiger Scherben unglacierten Porzellans 80 g (2/3 Mol) Thionylchlorid mählich zutropfen, wobei das Wasserbad auf 37 bis 40° gehalten wurde; es trat sogleich lebhafte Gasentwicklung auf und, nachdem während einer Stunde alles Thionylchlorid zugetropft war, war im Verlauf einer weiteren halben Stunde die Reaktion beendet. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 0,01 mm zwischen 50 und 57° farblos über. Die Ausbeute betrug 40,8 g, d. h. 60,6 % der theoretischen Menge Lävulinsäurechlorid. Bei nochmaliger Destillation im Hochvakuum wurde eine einheitliche Fraktion zwischen 53 und 54,5° bei 0,017 mm aufgefangen.

1. Halogenbestimmung.

1,5068 g Substanz werden mit 75 ccm n/2 alkoholischer Kalilauge versetzt, über Nacht bei 37° stehengelassen (Kochen ist nicht nötig) und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. In 20 ccm der Lösung wird das Halogen nach **Volhard** bestimmt.
0,15068 g Substanz verbrauchen 8,76 ccm n/10 $AgNO_3$.
Das entspricht 0,11784 g Lävulinsäurechlorid (78,21 % d. Th.)

2. Säurebestimmung. (Lävulinsäure + Salzsäure)

In 20 ccm obiger Lösung wird die überschüssige Kalilauge mit n/2 Salzsäure zurücktitriert. Indikator Thymolphthalein.
0,15068 g Substanz verbrauchen 4,30 ccm n/2 KOH.
Das entspricht 0,148116 g Lävulinsäurechlorid (98,33 % d. Th.).

Nach der Halogenbestimmung müßten für die in der Substanz enthaltenen 0,11784 g Lävulinsäurechlorid 3,50 ccm n/2 Kalilauge verbraucht werden. Die verbleibenden 0,03284 g Substanz haben also 0,80 ccm n/2 Kalilauge verbraucht. Wären sie Lävulinsäure, so müßte der Verbrauch 0,57 ccm sein, während der wirkliche Verbrauch mit der um 1 H_2O ärmeren Substanz, einem Angelicalakton, besser übereinstimmt.

0,11784 g Lävulinsäurechlorid verbrauchen 3,50 ccm n/2 KOH
0,03284 g Lävulinsäure verbrauchen 0,57
gefunden 4,30 berechnet 4,07 ccm n/2 KOH
0,11784 g Lävulinsäurechlorid verbrauchen 3,50 ccm n/2 KOH
0,03284 Angelicalacton verbrauchen 0,67 ccm n/2 KOH
gefunden 4,30 berechnet 4,17 ccm n/2 KOH

Dem Vorliegen eines Laktons der Lävulinsäure entsprechen auch die Werte der Verbrennung des Gemisches.

3. Verbrennung.

5,178 mg Substanz: 9,065 mg CO_2, 2,64 mg H_2O
gefunden 47,75 % C 5,71 % H
berechnet f. $C_5H_7O_2Cl$ 44,71 5,25

berechnet für ein Gemenge von 78,21 % Lävulinsäurechlorid und 21,79% Lävulinsäure

46,17 % C 5,62 % H

berechnet für ein Gemenge von 78,21 % Lävulinsäurechlorid und 21,79 % Angelicalakton

48,21 % C 5,45 % H

gefunden (s. o.) 47,75 5,71

Da sich bei der Berechnung der Analysenwerte die Fehler der Halogenbestimmung und der Verbrennung addieren können, liegen die Resultate „Lävulinsäurechlorid + Angelicalakton" noch innerhalb der normalen Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden während dies bei „Lävulinsäurechlorid + Lävulinsäure" nicht mehr der Fall ist.

Bei nochmaliger Destillation wurde bei 56 bis 57° und 0,01 mm wieder eine einheitliche wasserhelle Fraktion aufgefangen.

1. Halogenbestimmung nach **Volhard** (wie oben).

0,10586 g Substanz verbrauchen 5,86 ccm n/10 $AgNO_3$.
Das entspricht 0,09921 g Lävulinsäurechlorid (93,72 % d. Th.).

2. Säurebestimmung (Lävulinsäure + Salzsäure) (wie oben).

0,10586 g Substanz verbrauchen 2,95 ccm n/2 Kalilauge.
Das entspricht 0,09921 g Lävulinsäurechlorid (93,72 % + d. Th.)
Berechnung für 74,47 % Lävulinsäurechlorid + 25,53 % Angelicalakton:

0,07883 g Lävulinsäurechlorid verbrauchen 2,34 ccm n/2 KOH
0,02703 g Angelicalacton verbrauchen 0,55 ccm n/2 KOH
gefunden 2,95 berechnet 2,89 ccm n/2 KOH

Berechnung für 74,47 % Lävulinsäurechlorid und 25,33 % Lävulinsäure:

0,07883 g Lävulinsäurechlorid verbrauchen 2,34 ccm n/2 KOH
0,02703 g Lävulinsäure verbrauchen 0,47 ccm n/2 KOH
gefunden 2,95 berechnet 2,81 ccm n/2 KOH.

Auf Grund dieser Berechnungen wurde bei einer weiteren Destillation der Inhalt der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage untersucht. Nach Herausnahme der Sicherheitsvorlage aus der flüssigen Luft verdampfte der größte Teil des Inhaltes, noch ehe die Vorlage Zimmertemperatur angenommen hatte. Das entweichende Gas wurde als Salzsäure indetifiziert. Lävulinsäurechlorid ist also auch im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig, sondern es tritt zum Teil Abspaltung von Salzsäure ein.

Destillation im Wasserstrahlvakuum.

22 g des bei 50 bis 57° und 0,01 mm destillierten Produktes wurden bei 12 mm nochmals destilliert. 18,5 g gingen zwischen 75 und 85° wasserklar über. Ehe die Flüssigkeit ins Sieden kam, stieg bei einer Außentemperatur von 50° das Innenthermometer rasch bis auf 100°, ein Zeichen eintretender Zersetzung.

Bei nochmaliger Destillation bei 12 mm trat die gleiche Erscheinung auf. Wieder stieg bei einer Badtemperatur von 50°

das Innenthermometer rasch auf 110 bis 120°. Bei Beginn des Siedens (Badtemperatur 75 bis 80°) ging das Innenthermometer auf 75° zurück und zwischen 47 und 76° destillierten 11,5 g über.
Halogenbestimmung nach **Volhard** (wie oben).
0,13408 g Substanz verbrauchen 3,5 ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$.
Das entspricht 0,04708 g Lävulinsäurechlorid (35,12 % d. Th.),

Destillation bei Atmosphärendruck.

Bei dem Versuch, Lävulinsäurechlorid bei Atmosphärendruck zu destillieren, trat unter Entweichen von Nebeln mit stark reizendem Geruch (HCl) Zersetzung ein.

Darstellung von Lävulinsäureaethylester aus Lävulinsäurechlorid.

5 ccm 78,21 %iges Lävulinsäurechlorid wurden mit 5 ccm absolutem Alkohol versetzt und stehengelassen; es entwickelte sich unter Erwärmen heftig Salzsäure und nach einigen Minuten war die Reaktion beendet. Es wurde mit Sodalösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung versetzt, ausgeäthert und die aetherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers wurde im Vakuum bei 12 mm fraktioniert, wobei nach einem Vorlauf die Hauptmenge konstant bei 84° überging. Der Siedepunkt bei 760 mm war 201 bis 202°.

Analyse: 4,812 mg Substanz: 10,280 mg CO_2, 3,58 mg H_2O
gefunden 58,26 % C 8,33 % H
berechnet für $C_7H_{12}O_3$ 58,29 8,39
(Lävulinsäureaethylester).

Darstellung von γ Oxovalerianylmalonester.

9,2 g ($^2/_5$ Mol) Natrium wurden unter Xylol zerschüttelt, das Xylol nach dem Abkühlen durch 500 ccm wasserfreies Benzol ersetzt, und dazu 76 g ($^2/_5$ Mol + 20 % Ueberschuß) Malonsäureester zugefügt. Nach 12 Stunden war die Wasserstoffentwicklung beendet und der Kolben war erfüllt von einer äußerst voluminösen weißen Masse von Natriummalonester. Unter mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade ließ man dazu 107,5 g 49,5 %iges ($^2/_5$ Mol + 8 % Ueberschuß) Lävulinsäurechlorid zutropfen, wobei sich ein schmieriger Bodensatz bildete. Es wurde noch 4 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Die nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum hinterbleibenden 114 g rotbraunes, dünnflüssiges Oel gaben bei der Hochvakuumdestillation 21,5 g einer bei 0,07 mm zwischen 105 und 125° übergehenden Fraktion, d. sind 20,85 % der berechneten Menge Oxovalerianylmalonester. Bei nochmaliger Hochvakuumdestillation wurden hieraus 8,7 g eines zwischen 120 und 122° bei 0,01 mm übergehenden gelbgrünem dünnflüssigen Oeles erhalten.

Analyse: 21,705 mg Substanz: 44,498 mg CO_2, 14,187 mg H_2O
gefunden 55,91 % C 7,31 % H
25,864 mg Substanz: 52,820 mg CO_2, 16,850 mg H_2O

gefunden 55,70 % C 7,29 % H
berechnet f. $C_{12}H_{18}O_6$ 55,83 7,37
(Oxovalerianylmalonester)

Mol.-Gew. Best.: 0,1571 g Subst. in 10,584 g Benzol: $\triangle = 0{,}292^0$
berechnet f. $C_{12}H_{18}O_6$ 258,14 gef. 259

Der Oxovalerianylmalonester stellt eine gelbe ölige Flüssigkeit dar, die gegen Lakmus stark sauer reagiert. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Petrolaether, wenig löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser und Soda.

Darstellung von Acetonyl- γ Oxovalerianylmalonsäureester.

Zu einer Lösung von 5,2 g ($^1/_{50}$ Mol + 25 % Ueberschuß) Chloraceton in 50 ccm absolutem Alkohol wurde unter gelindem Erwärmen eine 1%ige alkoholische Natriumaethylatlösung so langsam zugetropft, daß die Lösung nie stark alkalisch wurde. Nach Zugabe von 100 ccm ($^3/_4$ der theoretischen Menge Alkoholat) blieb die Lösung alkalisch; auch durch Kochen am Rückfluß konnte die Reaktion nicht zu Ende geführt werden. Es wurde mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure neutralisiert, der Alkohol verjagt und die zurückbleibenden 6,5 g rotbraunes Rohöl der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 0,08 mm und 128° ging konstant ein gelbbraunes Oel der Acetonyl-γOxovalerianylmalonester über.

Ausbeute: 2 g (= 32 % der Theorie).
Analyse: 14,324 mg Substanz: 30,269 mg CO_2, 9,369 mg H_2O
gefunden 57,63 % C 7,32 % H
berechnet f. $C_{15}H_{22}O_7$ 57,29 7,06
(Acetonyl- γ Oxovalerianylmalonester).

Der Ester ist unlöslich in Wasser und Soda, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Essigsäure, löslich in Petrolaether. Gegen Lakmus reagiert er kaum sauer.

Anhang.

Di-γ Oxovalerianylaethan.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumcarbid.

Um zu verhindern, daß das Natriumcarbid nur einseitig mit Acetylchlorid reagierte, wurde bei allen Versuchen ein sehr großer Ueberschuß an Säurechlorid angewandt. Außerdem wurde stets unter Stickstoff gearbeitet, da Natriumcarbid, das bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig ist, schon bei leichtem Erhitzen mit weißem Licht abbrennt.

1. Zu 30 g ($^1/_2$ Mol) Natriumcarbid ließ man unter Stickstoff Acetylchlorid zutropfen. Nach 10 bis 20 Tropfen trat plötzlich heftige Reaktion ein, wobei der Kolbeninhalt ins Glühen geriet. Durch energisches Ueberleiten von Stickstoff und Kühlen mit

Eiswasser wurde die Reaktion, die unter Entwicklung stinkender Dämpfe und Verkohlung eines Teiles des Kolbeninhaltes vor sich ging, zum Stehen gebracht. Nach dem Abkühlen und weiteren Zutropfen von Acetylchlorid trat die Erscheinung von neuem auf.

2. In 52 g (2/3 Mol) Acetylchlorid wurden allmählich 10 g (1/6 Mol) Natriumcarbid eingetragen, wobei jedes Mal Feuererscheinungen auftraten. Nach einstündigem Kochen am Rückfluß wurde abfiltriert (viel Kohle auf dem Filter), der Rückstand mit Aether gewaschen. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Acetylchlorids durch Eiswasser und Ausaethern konnte weder in der wässerigen noch in der aetherischen Schicht eine mehrfache Bindung nachgewiesen werden. Nach Abdampfen des Aethers und der Essigsäure hinterblieb kaum ein Rückstand.

Zu den gleichen negativen Ergebnissen kam man, wenn man entsprechend einer Vorschrift von **Moureu** und **Delange**[20]) für Pentylacetylacetylen in aetherischer, oder wenn man in benzolischer Lösung arbeitete.

Erhitzen im Einschlußrohr.

2 g (1/30 Mol) Natriumcarbid wurden im Einschlußrohr nach Durchfeuchten mit etwas Aether mit 15,5 g (1/5 Mol) Acetylchlorid überschichtet. Um ein vorzeitiges Eintreten der Reaktion zu verhindern, arbeitete man unter Stickstoff und Kühlung mit Kältemischung in der das Rohr auch während des Zuschmelzens blieb. Beim Erwärmen des Rohres im Schießofen explodierte dasselbe bei 160°, während es bei 135° noch unversehrt war.

Ein zweites gleichgefülltes Rohr wurde im Wasserbad langsam (in 1 1/2 bis 2 Stunden) auf 100° erhitzt, nach einer weiteren halben Stunde war auch dieses Rohr explodiert.

Beide Rohre waren wenig oberhalb des Meniskus der Rohrfüllung kreisrund abgesprengt, woraus auf lokale Ueberhitzung geschlossen wurde. Um diese zu verhindern, wurden die Wandungen eines Rohres mit Kieselgur ausgekleidet und im Innenraum die zur Reaktion gelangenden Produkte mit Kieselgur gemengt. Die verwandte Kieselgur wurde vorher im Exsikkator luftfrei gemacht und mit Stickstoff gefüllt. Nach 4stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad fuhr beim Aufschmelzen der Kapillare aus dieser eine Stichflamme mit explosionsartigem Knall heraus. Nach dem Extrahieren der Kieselgur nach Soxhlet mit Aether und Zersetzen mit Eis, wovon auffallend wenig nötig war, hinterblieben nach Abdampfen von Aether und Essigsäure 30 mg Rückstand (theoretisch 3,7 g). Es hat demnach eine thermische Zersetzung des Natriumcarbids stattgefunden, ohne daß dieses mit Acetylchlorid in der erwarteten Weise reagiert hätte.

---

[20]) **Ch. Moureu und R. Delange,** C. r. **131,** 710.

Einwirkung von Diazomethan auf Lävulinsäurechlorid.

1. 50 g 67 %iges Lävulinsäurechlorid (= 1/4 Mol) wurden mit 9,5 g (1/4 Mol + 10% Ueberschuß) Diazomethan in 450 ccm Aether 2 Tage bei -10^0 stehen gelassen, wobei eine leichte Gasentwicklung zu bemerken war. Um die Reaktion zu Ende zu führen, ließ man weitere 14 Tage bei -10^0 stehen, dann wurden zur Entfernung des unverbrauchten Lävulinsäurechlorids und Angelicalaktons diese Körper mit Sodalösung in lävulinsaures Natrium übergeführt. Nach dem Ausäthern hinterblieb kein Rückstand. (αChlorketone werden von Sodalösung nicht angegriffen.)

2. 30 g 67 %iges Lävulinsäurechlorid (= 1/7 Mol) wurden mit 9,8 g (1/7 Mol + 60 % Ueberschuß) Diazomethan in 450 ccm Aether bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb ein Rückstand, der Halogenreaktion zeigte, infolge starker Verharzung aber nicht destillierbar war.

Lebenslauf.

Am 14. Mai 1902 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Otto Burger in Zittau (Sachs.) geboren. Von Ostern 1908 bis 1912 besuchte ich die erste Bürgerschule in Zittau und trat dann in das dortige humanistische Gymnasium ein, das ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Vom Sommersemester 1921 bis zum Wintersemester 1922/23 studierte ich in Gießen anorganische Chemie und schloß diesen Teil meines Studiums am 5. Februar 1923 mit dem anorganischen Verbandsexamen ab. Im Sommersemester 1923 siedelte ich zur Universität München über, wo ich im „Laboratorium des Staates" meine Ausbildung in organischer und physikalischer Chemie empfing und am 18. November 1926 das Doktorandum ablegte, nachdem ich infolge einer Blinddarmoperation mein Studium ein halbes, infolge eines Sportunfalles ein weiteres ganzes Jahr unterbrechen mußte.

Die vorliegende Untersuchung begann ich in München, siedelte am 1. Oktober 1928 mit Herrn Privatdozent Dr. H. Kraut ans Kaiser Wilhelm-Institut für Arbeitsphysiologie nach Berlin und nach Verlegung des Instituts nach Dortmund über.